

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011067065

WPI Acc No: 1997-044989/199705

XRAM Acc No: C97-014429

XRPX Acc No: N97-037334

Magnetic particles for toner - prepd. by blowing oxygen@ into soln.
contg. ferrous salt, ferrous hydroxide colloid and silicon, for high
fluidity and coercive force

Patent Assignee: TODA KOGYO CORP (TODA); TODA KOGYO KK (TODA)

Inventor: AOKI K; FUJIOKA K; KOZAWA M; MISAWA H; UCHIDA N

Number of Countries: 007 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 750232	A2	19961227	EP 96304465	A	19960614	199705 B
EP 750232	A3	19970102	EP 96304465	A	19960614	199710
JP 9059024	A	19970304	JP 96175493	A	19960614	199719
KR 97001227	A	19970121	KR 9621345	A	19960614	199802
US 5843610	A	19981201	US 96664088	A	19960614	199904
			US 97955104	A	19971021	
US 5874019	A	19990223	US 96664088	A	19960614	199915

Priority Applications (No Type Date): JP 95174202 A 19950615

Cited Patents: No-SR.Pub; 1.Jnl.Ref; EP 347681; EP 423743; EP 533069; JP
3122658

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 750232	A2	E	33	G03G-009/08	
Designated States (Regional): DE FR GB NL					
JP 9059024	A		11	C01G-049/00	
US 5843610	A			G03G-009/083	Div ex application US 96664088
EP 750232	A3			G03G-009/08	
KR 97001227	A			C01G-049/02	
US 5874019	A			G03G-009/83	

Abstract (Basic): EP 750232 A

Magnetic particles for use in a magnetic toner comprise Fe²⁺-contg. iron oxide particle which (a) have an average particle size of 0.05-0.30 μ m; (b) contain 0.9 to less than 1.7 atm.% of Si (calculated as Si w.r.t. Fe); (c) have a substantially cubic shape, each ridge having a curved surface; and (d) have a ratio (ϕ) of the average max. length to the average min. length of the particles of more than 1.0:1 to less than 1.4:1.

Also claimed is a prepn. of the above particles involving (i) reacting an aq. soln. of a ferrous salt with 0.8-0.99 equiv. of aq. alkali hydroxide to give a reaction soln. contg. a ferrous salt and a ferrous hydroxide colloid; 0.9 to less than 1.7 atm.% of a water-soluble silicate (calculated as Si w.r.t. Fe) being added to the aq. alkali hydroxide soln. prior to the reaction or to the reaction soln.; (ii) a molecular oxygen-contg. gas is blown at 70 deg. -100 deg. C into the prepd. reaction soln. which is at pH 8.0-9.5; (iii) 1.0 equiv. of aq. alkali hydroxide based on residual Fe²⁺ is then added to the resultant soln. and molecular oxygen-contg. gas at 70 deg. -100 deg. C is again blown into the soln.

Also claimed is a magnetic toner contg. the above magnetic particles and a resin in the wt. ratio 10:1-90.

USE - Magnetic particles for electrophotographic toners used as one-component developers.

ADVANTAGE - The particles have high fluidity and a high coercive force, which can suppress background development and give high image

resolution. The high Fe²⁺ content gives a high black chromaticity.

Dwg.0/3

Title Terms: MAGNETIC; PARTICLE; TONER; PREPARATION; BLOW; OXYGEN; SOLUTION
; CONTAIN; FERROUS; SALT; FERROUS; HYDROXIDE; COLLOID; SILICON; HIGH;
FLUID; COERCIVE; FORCE

Derwent Class: A89; E31; G08; L03; P84; S06; V02

International Patent Class (Main): C01G-049/00; C01G-049/02; G03G-009/08;
G03G-009/083; G03G-009/83

International Patent Class (Additional): C01G-049/06; C01G-049/08;
H01F-001/00; H01F-001/11

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E31-P05A; G06-G05; L03-B02B

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C; V02-A01B

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A426 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M720 M903 M904 N422 N513 Q342 Q348 Q454 Q611 R032 9705-A8201-P

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0000

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606

Derwent Registry Numbers: 1507-S; 1514-S; 1666-S; 1694-S; 1729-S; 1779-S

Generic Compound Numbers: 9705-A8201-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59024

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A
				H
	49/08		49/08	A
				B
G 0 3 G 9/083			G 0 3 G 9/08	3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-175493
 (22) 出願日 平成8年(1996)6月14日
 (31) 優先権主張番号 特願平7-174202
 (32) 優先日 平7(1995)6月15日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000166443
 戸田工業株式会社
 広島県広島市西区横川新町7番1号
 (72) 発明者 内田 直樹
 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
 田工業株式会社創造センター内
 (72) 発明者 藤岡 和夫
 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
 田工業株式会社創造センター内
 (72) 発明者 青木 功荘
 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
 田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及びその製造法並びに該磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、流動性が高く、解像度が高く、また、黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及びその製造法を提供する。

【解決手段】 平均粒径が0.05~0.30 μ mであり、Si換算でFeに対して0.9原子%以上1.7原子%未満のケイ素を含み、六面体を基本とし、該六面体の各稜線が曲面状であり、球形度 ϕ が $1.0 < \phi < 1.4$ であるマグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末。第一鉄塩水溶液と第一鉄塩に対し0.80~0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、残存Fe²⁺に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応からなる製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、Si換算でFeに対して0.9原子%以上1.7原子%未満のケイ素を含み、鉄以外の金属元素で、Mn, Zn, Ni, Cu, Al, Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0~10原子%含むマグネタイト粒子であって、その粒子形状が六面体を基本とし、該六面体の各稜線が曲面状であり、次式で規定される球形度 Φ が $1.0 < \Phi < 1.4$ であることを特徴とするマグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末。

球形度 $\Phi = l/w$

l: 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均長軸径

w: 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均短軸径

【請求項2】 粒子形状が立方体を基本とし、該立方体の各稜線が曲面状であることを特徴とする請求項1記載の磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末。

【請求項3】 第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し $0.80 \sim 0.99$ 当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に $70 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後の残存 Fe^{2+} に対し 1.00 当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかの水溶液にあらかじめ水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で 0.9 原子%以上 1.7 原子%未満添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加することによりpHを $8.0 \sim 9.5$ に調整して酸素含有ガスを通気することを特徴とする請求項1記載の磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の製造法。

【請求項4】 請求項1又は請求項2記載の磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粒子サイズが $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ の微細粒子であり、流動性に優れ、しかも、高い保磁力を有することから、小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、カブリが抑えられることによって解像度が高く、また、 Fe^{2+} が多いことによって黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及びその製造法並びに該磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、静電潜像現像法の一つとして、キ

ャリアを使用せずに樹脂中にマグネタイト粒子粉末等の磁性粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる所謂「一成分系磁性トナー」による現像法が広く知られ、汎用されている。

【0003】 近時、静電複写機器の小型化、高速化等の高性能化に伴い、現像剤である磁性トナーの特性向上、即ち、カブリが抑制され、高解像度が得られる小粒径の磁性トナーが強く要求されている。従来使用されてきた球状のマグネタイト粒子は、保磁力が低いことから小粒径の磁性トナーとした場合にその磁気感应力が低下し、スリーブ上でトナーが攪拌されにくくなり、均一に帯電しにくいという問題が生じており、その結果、帯電の不十分なトナーが生じ、カブリの原因となる。上記課題を解決するために、保磁力が高く、流動性に優れた磁性粒子が強く要求されている。

【0004】 磁性トナーの流動性は、磁性トナー表面に露出している磁性粒子の表面状態に大きく依存することから、磁性粒子粉末自身の流動性が優れていることが必要であり、八面体や六面体等の角ばった粒子である場合には磁性粒子としての流動性は悪く、磁性トナーとした場合にも流動性は悪くなる。一方、球状等の丸みを帯びた粒子である場合には磁性粒子としての流動性が良好であり、磁性トナーとした場合にも流動性が良好となる。そこで、磁性トナーとした場合にも流動性が良好である、球状等の丸みを帯びた磁性粒子粉末が要求されている。

【0005】 磁性粒子粉末の黒色度は、「粉体および粉末冶金」第26巻第7号第239~240頁の「試料の黒色度合はFe(II)含有量および平均粒径によって左右され、平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の粉末は青味を帯びた黒色粉末であり、黒色顔料として最も好適である。・・・Fe(II)含有量が10%以上では黒色度合に若干の差異が認められるが、試料はいずれも黒色である。Fe(II)含有量が10%以下に減少すると試料は黒色から赤茶色に変化する。」なる記載の通り、磁性トナー用に使用される $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度のマグネタイト粒子粉末の場合には、主に Fe^{2+} 含有量によって左右されることが知られている。そこで、 Fe^{2+} 含有量が多い、黒色度が高いマグネタイト粒子粉末が要求されている。

【0006】 磁性トナー用磁性粒子粉末として用いられているマグネタイト粒子粉末は、八面体を呈したマグネタイト粒子粉末(特公昭44-668号公報)や、球状を呈したマグネタイト粒子(特公昭62-51208号公報)などであるが、これらは特開平3-201509号公報に記載の「・・・八面体を呈したマグネタイト粒子粉末は、 Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で $0.3 \sim 0.45$ 程度であり、黒色度においては優れているが、残留磁化が大きく磁気的な凝集が生じやすいものである為、分散性が悪く樹脂との混合性が悪い。・・・

球状を呈したマグネタイト粒子粉末は、残留磁化が小さく磁気的な凝集が生じにくいので分散性に優れ樹脂との混合性は良好であるが、 Fe^{2+} 含有量が Fe^{3+} に対しモル比で高々0.28程度であるので、やや茶褐色を帯びた黒色となり、黒色度において劣る。・・・」なる記載の通り、従来の球状や八面体のマグネタイト粒子は、十分な特性を有するものではない。

【0007】また、六面体を呈したマグネタイト粒子粉末（特開平3-201509号公報）が提案されているが、その粒子形状が角ばっているために流動性は十分な

ものではない。
【0008】従来、マグネタイト粒子の特性改善のためにマグネタイト生成反応中にSiを添加する製造法の検討が行われており、例えば、第一鉄塩溶液にケイ素成分を添加し、鉄に対して1.0～1.1当量のアルカリと混合した後、pHを7～10に維持して酸化反応を行い、反応途中で当初のアルカリに対して0.9～1.2当量となる不足の鉄を追加し、pH6～10に維持して酸化反応を行うことによりマグネタイト粒子を得る方法（特公平8-25747号公報（特開平5-213620号公報））、 Fe^{2+} に対し0.80～0.99当量の水酸化アルカリを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に酸素含有ガスを通気することによりマグネタイト粒子を生成させるにあたり、水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で0.1～5.0原子%添加し、二段階反応することにより球型を呈したマグネタイト粒子粉末を得る方法（特公平3-9045号公報）などがある。

【0009】また、六面体形状のマグネタイト粒子の改良においても様々な試みがなされている。例えば、エッジが面取りされた立方体形状のマグネタイト粒子（特公平6-53574号公報）や、粒子形状が実質的に六面体であり、該六面体の各稜線が面状になっているマグネタイト粒子粉末（特開平6-144840号公報）などがある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述の諸問題に鑑み、粒子サイズが0.05～0.30 μm の微細粒子であり、流動性に優れ、高い保磁力を有することから小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、カブリが抑えられることによって解像度が高く、しかも Fe^{2+} が多いことにより黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、このような磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末は未だ提供されていない。

【0011】すなわち、前出特公平8-25747号公報（特開平5-213620号公報）に記載のマグネタイト粒子は、一次反応において、第一鉄に対して1.0～1.1当量のアルカリを添加しており、得られるマグネタイト粒子は粒度分布が大きく均一な粒子径のものが

えられない。

【0012】前出特公平3-9045号公報に記載のマグネタイト粒子は、一次反応時におけるpH調整がなく、pHが8.0未満と低いので、生成反応時に硫黄元素を多く取り込んでしまうため、結晶性が悪く、結晶磁気異方性の低いものとなり、保磁力が低い。

【0013】前出特公平6-53574号公報に記載のマグネタイト粒子は、その粒子形状はエッジが面取りされた立方体形状であるが、BET比表面積が0.5～5 m^2/g と大きな粒径のものであり、しかも角ばった形状であり、流動性に劣るものである。

【0014】前出特開平6-144840号公報に記載のマグネタイト粒子は、その粒子形状が実質的に六面体であり、該六面体の各稜線が面状になっているが、角ばった形状であり、流動性に劣るものである。

【0015】そこで、本発明は、粒子サイズが0.05～0.30 μm の微細粒子であり、流動性に優れ、高い保磁力を有することから小粒径の磁性トナー粒子として使用する場合に、カブリが抑えられることにより解像度が高く、しかも Fe^{2+} が多いことにより黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

【0016】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0017】即ち、本発明は、平均粒径が0.05～0.30 μm であり、Si換算でFeに対して0.9原子%以上1.7原子%未満のケイ素を含み、鉄以外の金属元素で、Mn、Zn、Ni、Cu、Al、Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0～10原子%含むマグネタイト粒子であって、その粒子形状が六面体を基本として、該六面体の各稜線が曲面状であり、次式で規定される球形度 Φ が $1.0 < \Phi < 1.4$ であることを特徴とするマグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末、

球形度 $\Phi = 1/w$

l：投影図における磁性酸化鉄粒子の平均長軸径

w：投影図における磁性酸化鉄粒子の平均短軸径

及び、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70～100 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後の残存 Fe^{2+} に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70～100 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかの水溶

液にあらかじめ水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で0.9原子%以上1.7原子%未満添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加することによりpHを8.0~9.5に調整して酸素含有ガスを通気することの特徴とする上記記載の磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の製造法、及び、前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を用いた磁性トナーである。

【0018】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。先ず、本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末について述べる。

【0019】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、組成的にはマグネタイト粒子 $(\text{FeO})_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $0 < x \leq 1$ ）からなり、必要により、鉄以外の金属元素で、Mn, Zn, Ni, Cu, Al, Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素をFeに対して0~10原子%含むものである。その粒子形状は、後出図1の走査型電子顕微鏡写真に示す通り、六面体を基本として、該六面体の各稜線が曲面状のものである。好ましくは立方体を基本として、該立方体の各稜線が曲面状のものである。

【0020】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、平均粒子径が0.05~0.30 μm である。平均粒子径が0.05 μm 未満の場合には、単位容積中の粒子が多くなり過ぎ、粒子間の接点数が増えるために、粉体層間の付着力が大きくなり、磁性トナーとする場合に、樹脂中への分散性が悪くなる。0.30 μm を超える場合には、一個のトナー粒子中に含まれる磁性酸化鉄粒子の個数が少なくなり、各トナー粒子について磁性酸化鉄粒子の分布に偏りが生じ、その結果、トナーの帯電の均一性が損なわれる。

【0021】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、下記式で表される球形度 Φ が1.0を超え、1.4未満の範囲である。好ましくは1.15~1.35、より好ましくは1.20~1.30の範囲である。球形度 Φ が1.0の場合には球状であり、保磁力が低くなり、好ましくない。また、球形度 Φ が1.4の場合は、角ばった六面体であり、良好な流動性が得られない。

球形度 $\Phi = l/w$

l：投影図における磁性酸化鉄粒子の平均長軸径

w：投影図における磁性酸化鉄粒子の平均短軸径

【0022】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、10kOeでの保磁力Hcが平均粒子径d(μm)との下記関係式、

$$147 - 322.7 \times d \leq H_c(10\text{kOe}) \leq 207 - 322.7 \times d$$

を満たす範囲にある。保磁力値が各粒子径dについての上限値を超える場合には磁気感応力が強くなりすぎ、磁性トナーとする場合に、スリーブ上から感光ドラム上へ移りにくくなるため、十分な画像濃度が得られなくな

る。また、保磁力値が各粒子径dについての下限値未満の場合には磁気感応力が弱くなり、感光ドラムへの飛散が生じやすくなり、カブリが起きる。

【0023】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、飽和磁化値が80~92emu/g、好ましくは82~90emu/gの範囲である。92emu/gの値はマグネタイトの理論値であり、これを越える場合はない。80emu/g未満の場合には、粒子中の Fe^{2+} 量が減少するため赤色味を帯びてくる。

【0024】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、流動性の指標である圧縮度が5以下、好ましくは5以下である。5を越える場合には、流動性において好ましくない。

【0025】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、流動性のもう一つの指標である安息角 θ が50°以下、好ましくは49°以下である。50°を越える場合には流動性において好ましくない。

【0026】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、 Fe^{2+} 含有量が磁性酸化鉄粒子全重量に対して12~24重量%、好ましくは17~24重量%である。12重量%未満の場合には、十分な黒色度が得られない。24重量%を越える場合には、酸化されやすく環境安定性に劣るものとなる。

【0027】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、SiをFeに対し0.9原子%以上1.7原子%未満、好ましくは0.9~1.5原子%含有している。Siの含有量が0.9原子%未満の場合には、角ばった六面体粒子が得られ、流動性に劣るものとなる。1.7原子%以上の場合には、含有するケイ素の量が増加するため、BET比表面積が増加し、その結果、吸着水分量が増加することがあり、トナーとした場合、トナーの環境安定性に影響を及ぼす場合がある。

【0028】本発明に係る磁性酸化鉄粒子粉末は、硫黄元素の含有量が0.35wt%以下、好ましくは0.25wt%以下である。0.35wt%を超える場合には、生成反応時に結晶中に硫黄元素を多く取り込んでいたこととなり、結晶性が悪いと結晶磁気異方性に劣るものとなり、保磁力が低いものとなると考えられる。

【0029】次に、前記の通りの本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の製造法について述べる。

【0030】本発明においては、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80~0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70~100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後残存 Fe^{2+} に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70~100℃の温度範囲に加熱し酸素含有ガスを通気してマグネタイト核晶粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネ

タイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかにあらかじめ水可溶性ケイ酸塩をFeに対しSi換算で0.9原子%以上1.7原子%未満添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加してpHを8.0~9.5に調整して酸素含有ガスを通気して、粒子形状が六面体を基本として、該六面体の各稜線が曲面状であるマグネタイト粒子からなる磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末を得る。

【0031】本発明における第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。

【0032】本発明における水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物の水溶液、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液、また、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸アルカリ水溶液及びアンモニア水等を使用することができる。

【0033】前記第一段反応においてpH調整の前に使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、第一鉄塩水溶液中のFe²⁺に対して0.80~0.99当量である。好ましくは0.90~0.99当量の範囲である。0.80当量未満の場合には、生成物中にゲータイトが混入し、目的のマグネタイト粒子を単一相として得ることができない。0.99当量を越える場合には、粒度分布が大きくなり、均一な粒子径のものが得られない。

【0034】前記第一段反応における反応温度は70~100℃である。70℃未満である場合には、針状晶ゲータイト粒子が混在してくる。100℃を越える場合もマグネタイト粒子は生成するが、オートクレープ等の装置を必要とするため工業的に容易ではない。

【0035】酸化手段は酸素含有ガス（例えば、空気）を液中に通気することにより行う。

【0036】本発明において使用される水可溶性ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウムや、ケイ酸カリウム等が使用できる。水可溶性ケイ酸塩の添加量は、Feに対してSi換算で0.9原子%以上1.7原子%未満、好ましくは0.9~1.5原子%である。0.9原子%未満の場合には、角ばった六面体粒子となり、流動性に劣るものとなる。一方、1.7原子%以上の場合には、含有するケイ素の量が増加するため、BET比表面積が増加し、その結果、吸着水分量が増加し、トナーとした場合、トナーの環境安定性に影響を及ぼす場合がある。

【0037】本発明における水可溶性ケイ酸塩は、生成するマグネタイト粒子の形状に関与するものであり、従って、水可溶性ケイ酸塩の添加時期は、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液中に酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成する前であることが必要

であり、水酸化アルカリ水溶液、又は、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄反応水溶液のいずれかに添加することができる。第一鉄塩水溶液中に水可溶性ケイ酸塩を添加する場合には、水可溶性ケイ酸塩を添加すると同時に第一鉄塩とは別にSiO₂として析出するため、本発明の目的を達成することができない。

【0038】前記第一段反応においては、酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加して懸濁液のpHを8.0~9.5の範囲に調整しておく。より好ましくはpH8.3~9.3の範囲である。懸濁液pHが8.0未満の場合には、球状粒子が生成し、保磁力の低いものとなる。懸濁液pHが9.5を越える場合には、角張った八面体粒子が生成するため流動性の劣るものとなる。

【0039】前記第二段反応において使用する水酸化アルカリ水溶液の量は、第二段反応開始時における残存するFe²⁺に対して1.00当量以上である。1.00当量未満では、残存するFe²⁺が全量沈殿しない。実用上、1.00当量以上の工業性を考慮した量が好ましい。

【0040】前記第二段反応の反応温度は第一段反応と同一でよい。また、酸化手段も同一でよい。

【0041】尚、原料添加後と第一段反応との間、及び、第一段反応と第二段反応との間において、必要により所要の時間にわたって十分な攪拌を行ってもよい。

【0042】尚、第一段反応において、必要により、鉄以外の金属元素で、Mn、Zn、Ni、Cu、Al、Tiから選ばれる1種又は2種以上の金属元素の金属塩を添加することにより、前記金属元素を含有させることができる。前記金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等を使用することができる。前記金属塩の添加量は、総量としてFeに対して好ましくは0~10原子%、より好ましくは0~8原子%、さらに好ましくは0.01~8原子%である。

【0043】次に、本発明に係る磁性トナーについて述べる。

【0044】本発明に係る磁性トナーは、体積平均径が3~15μm、好ましくは5~12μmである。

【0045】本発明に係る磁性トナーは、前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及び結着樹脂とからなり、必要に応じて離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を含有してもよい。前記結着樹脂と前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末との割合は、前記磁性酸化鉄粒子粉末100重量部に対して結着樹脂10~900重量部、好ましくは10~400重量部である。

【0046】前記結着樹脂としては、スチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体を重合又は共重合したビニル系重合体が使用できる。この結着樹脂を構成する単量体のスチレンとして、例えばスチレン及びその置換体があり、

アクリル酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等がある。前記共重合体には、スチレン系成分を50～95重量%含むことが好ましい。

【0047】また、結着樹脂には、必要に応じてポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を使用することができる。

【0048】本発明に係る磁性トナーを作成する方法としては、混合、混練、粉碎による公知の方法によって行うことができ、具体的には、前記磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末及び前記結着樹脂、必要に応じて着色剤、離型剤、荷電制御剤、その他の添加剤等をまず混合機により十分に混合した後、加熱混練機によって樹脂等を溶解、混練して相溶化させた中に磁性酸化鉄粒子等を分散させ、冷却固化後、得られた樹脂混練物について粉碎及び分級を行って磁性トナーを得ることができる。

【0049】前記混合機としては、ヘンシェルミキサー、ボールミルなどの混合機を使用することができる。前記加熱混練機としては、ロールミル、ニーダー、二軸スクリュウ型、エクストルーダー等を使用することができる。前記粉碎は、カッターミル、ジェットミル等の粉碎機によって行うことができ、前記分級も公知の方法により行うことができる。

【0050】本発明に係る磁性トナーを得る他の方法として、懸濁重合法又は乳化重合法があり、懸濁重合法においては、重合性単量体及び磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末、着色剤、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を溶解又は分散させた単量体そせいぶつを、懸濁安定剤を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させてトナー粒子を形成することができる。

【0051】乳化重合法においては、単量体、磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末、着色剤、重合開始剤などを水中に分散させて重合を行う過程に乳化剤を添加することによって適度な粒度のトナー粒子を形成することができる。

【0052】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の第一鉄塩に対し0.80～0.99当量の水酸化アルカリ水溶液とを反応させて得られた水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩反応水溶液に70～100℃の温度範囲に加熱しながら酸素含有ガスを通気してマグネタイト粒子を生成させる第一段反応と、該第一段反応終了後残存 Fe^{2+} に対し1.00当量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加し、70～100℃の温度範囲に加熱し酸素含有ガスを通気してマグネタイト核晶粒子を生成させる第二段反応との二段階反応からなるマグネタイト粒子粉末の製造法において、前記水酸化アルカリ水溶液又は前記水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液のいずれかにあらかじめ水可溶性ケ

イ酸塩を Fe に対し Si 換算で0.9原子%以上1.7原子%未満添加して置き、且つ、前記第一段反応における酸素含有ガス通気開始時に水酸化アルカリ水溶液を添加して pH を8.0～9.5に調整して酸素含有ガスを通気して、流動性に優れ、高い保磁力を有することから小粒径の磁性トナーとして使用した場合に、カブリが抑えられることによって解像度が高く、しかも Fe^{2+} が多いことから黒色度に優れている磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末が得られるという事実である。

【0053】本発明に係るマグネタイト粒子は、その形状が六面体を基本として、該六面体の各稜線が曲面状であることにより、形状異方性によって、その保磁力は六面体マグネタイト粒子とほぼ同等であり、稜線が角張っていない曲面状であることにより流動性に優れており、しかも Fe^{2+} の含有量が十分に多く、黒色度に優れているものである。

【0054】

【本発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0055】なお、以下の実施の形態及び実施例並びに比較例における平均粒子径は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で、また、比表面積は BET 法により測定した値で示した。磁気特性は、「振動試料型磁気計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を使用し、外部磁場10kOeまでかけて測定した。

【0056】粒子形状は、走査型電子顕微鏡(日立S-800)により観察した。

【0057】磁性酸化鉄粒子粉末の球形度の測定は、投影図である透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-100S)写真において磁性酸化鉄粒子をランダムに250個以上抽出し、平均長軸径 l 及び平均短軸径 w を求め、下記式によって算出した。

【0058】球形度 $= 1/w$

l : 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均長軸径

w : 投影図における磁性酸化鉄粒子の平均短軸径

【0059】磁性酸化鉄粒子の Si 量は、「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業(株)製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した値で示した。

【0060】 Fe^{2+} 含有量は、下記の化学分析法により求めた値で示した。即ち、不活性ガス雰囲気下において、磁性粒子粉末0.5gに対しリン酸と硫酸とを2:1の割合で含む混合溶液25ccを添加し、上記磁性粒子を溶解する。この溶解水溶液の希釈液に指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸を数滴加えた後、重クロム酸カリウム水溶液を用いた酸化還元滴定を行った。上記希釈液が紫色を呈した時を終点とし、該終点に至るまでに使用した重クロム酸カリウム水溶液の量から計算して求めた。

【0061】磁性酸化鉄粒子粉末の流動性は、圧縮度と

11

安息角 θ によって見積もることができる。

【0062】圧縮度は、カサ密度(ρ_a)とタップ密度(ρ_t)とをそれぞれ測定し、これらの値を下記式に代入して算出した値で示した。

$$\text{圧縮度} = [(\rho_t - \rho_a) / \rho_t] \times 100$$

尚、圧縮度が小さくなるほど流動性がより優れたものとなる。

【0063】なお、カサ密度(ρ_a)は、JIS-5101の顔料試験法により測定し、タップ密度(ρ_t)

は、カサ密度測定後の磁性酸化鉄粒子粉末10gを20ccのメスシリンダー中にロートを用いて静かに充填させ、次いで、25mmの高さから自然落下させる操作を600回繰返した後、充填している磁性酸化鉄粒子粉末の量(cc)をメスシリンダーの目盛りから読み取り、この値を下記式に代入して算出した値で示した。

$$\text{タップ密度 (g/cc)} = 10 (\text{g}) / \text{容量 (cc)}$$

【0064】安息角 θ は、以下のように測定した。まず、試料粉末をあらかじめ710 μm の篩を通しておく。半径3cmの安息角測定用テーブルを設置し、その上方10cmに設置した710 μm の篩に先に一度篩通した試料粉末を落としていく。試料粉末がテーブル上に円錐をなすようになったところで高さxを測定し、さらに試料粉末を落としていき、再度円錐の高さxを測定する。2回測定された高さxに差がなければ、xを下記式に代入して安息角 θ の値を求めた。

$$\tan \theta = x / 3$$

尚、安息角 θ が小さくなるほど流動性がより優れたものとなる。

【0065】トナーの体積平均径は、Couter Counter TA-II (Couter Electronics Co.)を用いて測定した。トナーの流動性は、パウダーテスターPT-E (Hosokawa Micron Co.)を用いて測定した。

【0066】 Fe^{2+} 1.5mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液26.7lを、あらかじめ反応器中に準備された3.4Nの水酸化ナトリウム水溶液22.3lに加え(Fe^{2+} に対し0.95当量に該当する。)、pH6.*

トナー混合割合：

スチレン-アクリル樹脂
負帯電制御剤
離型剤
マグネタイト粒子粉末

12

* 8温度90℃において水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩懸濁液の生成を行った。この際、ケイ素成分として3号水ガラス(SiO_2 28.8wt%) 104.3g (Fe に対し Si 換算で1.25原子%に該当する。)を1lに水で希釈したものを硫酸第一鉄水溶液添加前に、水酸化ナトリウム水溶液に添加した。上記水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩懸濁液に3.5Nの水酸化ナトリウム水溶液1.2lを添加して懸濁液のpHを8.9に調整した後、温度90℃において毎分100lの空気を80分間通気してマグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液とした。

【0067】次いで、上記マグネタイト核晶粒子を含む第一鉄塩懸濁液に18Nの水酸化ナトリウム水溶液10mlを加え(残存する Fe^{2+} に対し2.25当量に該当する。)、pH10、温度90℃において毎分100lの空気を30分間通気してマグネタイト粒子を生成した。生成粒子は、常法により、水洗、浮別、乾燥、粉碎した。得られたマグネタイト粒子は図1に示す電子顕微鏡写真($\times 40000$)から明らかな通り、その粒子形状は、立方体を基本として、稜線が曲面状であり、且つ、粒度が均質なものであり、平均粒子径が0.15 μm で、球形度 ϕ は1.27であった。

【0068】また、このマグネタイト粒子粉末は、蛍光X線分析の結果、 Fe に対し Si を1.10原子%含有したものであって、酸化還元滴定の結果、 Fe^{2+} 量は19.0重量%であり、十分な黒色度を有するものであった。硫黄元素の含有量は0.11wt%であった。磁気特性は、保磁力が1120eであり、飽和磁化値が88.7emu/gであった。水の単分子吸着量は、 $\approx 1.91\text{mg/g}$ であった。

【0069】前記得られたマグネタイト粒子粉末とスチレンアクリル樹脂及びその他の添加物等を下記の混合割合で混合した後、ニーダーにより加熱溶融してマグネタイト粒子を樹脂中に分散させ、冷却固化後、得られた樹脂混練物を粉碎及び分級して磁性トナーを得た。得られた磁性トナーは体積平均径が12 μm であり、流動性指数が90であった。

100重量部
0.5重量部
6重量部
60重量部

※液の種類、反応温度を種々変化させた以外は本発明の実施の形態と同様にしてマグネタイト粒子粉末を得た。この時の主要製造条件を表1に、生成マグネタイト粒子粉末の諸特性を表2にそれぞれ示す。

【0072】

【表1】

【0070】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0071】実施例1～7、比較例1～7；

実施例1～7、比較例1～7

第一鉄塩水溶液の種類、水ガラスの添加量、第一段反応開始時のpH、第一段反応における水酸化アルカリ水溶※

実施例 及び 比較例	反 応 条 件								反応温度 (°C)
	第一鉄塩溶液	水酸化ナトリウム	7価当量比 (2OH ⁻ /Fe)	イオン化合物	Si/Fe (atom%)	他種金属塩No	Na/Fe (atom%)	調整含有 成分調整	
実施例1	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.00	—	—	8.9	90
実施例2	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.50	—	—	8.9	90
実施例3	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	4号水ガラス	1.50	—	—	9.5	90
実施例4	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.83	3号水ガラス	1.30	—	—	8.9	85
実施例5	塩化第一鉄	水酸化ナトリウム	0.98	3号水ガラス	1.30	—	—	8.9	95
実施例6	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.30	硫酸マンガ	1.00	8.9	90
実施例7	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.30	硫酸亜鉛	1.35	8.9	90
比較例1	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	0.80	—	—	8.9	90
比較例2	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	0.50	—	—	8.9	90
比較例3	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	—	—	—	—	8.9	90
比較例4	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	2.00	—	—	8.9	90
比較例5	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.25	—	—	7.0	90
比較例6	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	1.50	—	—	10.0	90
比較例7	硫酸第一鉄	水酸化ナトリウム	0.95	3号水ガラス	2.00	—	—	9.8	90

【0073】

* * 【表2】

15

16

実施例 及び 比較例	生成物の特性											
	粒子形状	球形度 ϕ	BET (m^2/g)	平均粒子径 (μm)	保磁力 (Oe)	飽和磁化 (emu/g)	圧縮度 (%)	安息角 ($^{\circ}$)	Fe ²⁺ 含有 量 (wt%)	Si/Fe (atom%)	Mn/Fe (atom%)	S 含有量 (wt%)
実施例1	角ばった六面体の立方体	1.30	7.5	0.18	93	88.3	47	49	19.2	0.92	—	0.11
比較例1	角ばった六面体の立方体	1.20	10.6	0.15	102	87.8	46	47	19.9	1.31	—	0.15
実施例2	角ばった六面体の立方体	1.21	8.4	0.14	127	88.1	46	48	19.5	1.32	—	0.08
比較例2	角ばった六面体の立方体	1.31	16.3	0.09	140	85.5	43	49	18.2	1.05	—	0.12
実施例3	角ばった六面体の立方体	1.29	5.1	0.27	85	88.6	48	46	19.0	1.12	—	0.11
比較例3	角ばった六面体の立方体	1.30	10.0	0.15	100	83.0	47	48	18.8	1.15	Mn 1.00	0.12
実施例4	角ばった六面体の立方体	1.29	11.2	0.16	109	85.9	46	48	19.0	1.13	Zn 1.35	0.13
比較例4	角ばった六面体の立方体	1.39	9.0	0.17	102	87.5	57	52	18.8	0.79	—	0.10
実施例5	角ばった六面体の立方体	1.39	7.7	0.16	110	87.7	58	54	18.2	0.50	—	0.11
比較例5	角ばった六面体の立方体	1.38	6.1	0.15	105	86.0	61	57	18.5	—	—	0.15
実施例6	球状粒子	1.00	11.1	0.14	115	86.6	44	45	18.3	1.75	—	0.15
比較例6	球状粒子	1.00	11.3	0.15	85	84.0	44	48	16.7	1.13	—	0.38
実施例7	八面体粒子	—	12.9	0.13	150	85.0	63	62	18.2	1.29	—	0.05
比較例7	八面体粒子	1.00	7.5	0.16	135	88.4	65	63	19.8	0.95	—	0.05

【0074】比較例1で得られたマグネタイト粒子粉末は図2に示す電子顕微鏡写真(×40000)から明らかな通り、稜線が角ばった六面体形状を有しているものであり、実施例1のマグネタイト粒子粉末に比べて流動性に劣るものである。また、比較例4における球状を呈したマグネタイト粒子粉末の水の単分子層吸着量は、

2.76mg/gであり、実施例1のマグネタイト粒子粉末に比べて吸湿性の高いものであった。
【0075】本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末の平均粒子径d(μm)と保磁力Hc(Oe)との関係について図3に示した。一般に、粒子径と保磁力とは密接な関係があり、粒子径が小さくなるほど保磁力は大きくなる。本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉末は従来の角ばった立方体形状のマグネタイト粒子粉末と同等の保磁力を有するものである。図中、印は、本発明の実施の形態及び実施例1〜7で得られたマグネ

*タイト粒子粉末についてのものである。図中、点線Aは147-322.7×dを示し、点線Bは、207-322.7×dを示している。

【0076】

【発明の効果】本発明に係るマグネタイト粒子は、粒子サイズが0.05〜0.30 μm の微細粒子であり、流動性に優れ、高い保磁力を有することから小粒径の磁性トナーとして使用した場合に、カブリが抑えられることによって、解像度が高く、しかもFe²⁺が多いことから黒色度に優れていることから電子写真用磁性トナー用磁性粉として最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態で得られたマグネタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×40000)である。

【図2】比較例1で得られたマグネタイト粒子粉末の

17

粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×40000)である。

18

末の平均粒子径 d (μm)と保磁力 H_c (Oe)との関係を示したものである。

【図3】 本発明に係る磁性トナー用磁性酸化鉄粒子粉

【図1】

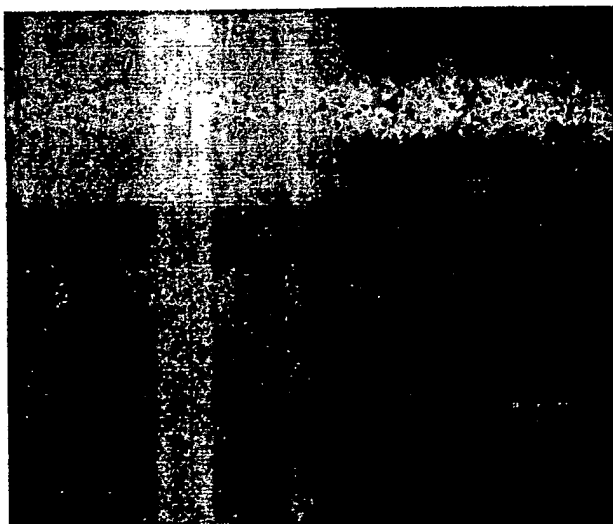
図面代用写真



(×40000)

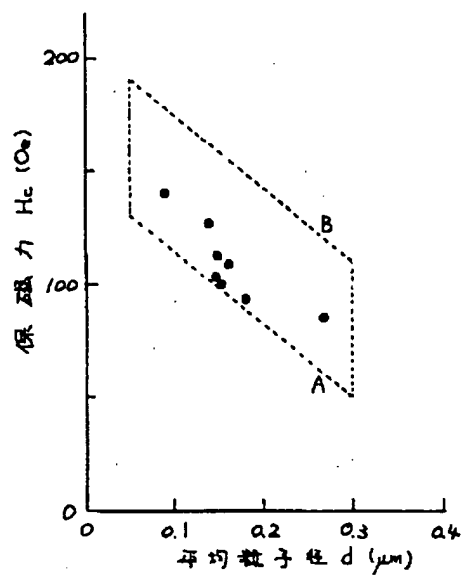
【図2】

図面代用写真



(×40000)

【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H01F 1/00

識別記号 庁内整理番号

FI
H01F 1/00

技術表示箇所

Z

(72)発明者 三澤 浩光
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 好澤 実
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

